CENNI

SULLE PRINCIPALI OPERAZIONI CHE DEBBONSI SEGUIRE

NELLE ANALISI MEDIATA ED IMMEDIATA

DELLE SOSTANZE ORGANICHE

Dissertazione Inaugurale

CHE PRESENTAVA

FARUFFINI AMBROGIO

Di Chignolo Prov. di Pavia

ALLA COMMISSIONE ESAMINATRICE

PER OTTENERE

IL DIPLOMA IN FARMACIA

Nella R. Università di Pavia.

Nel mese di Gennajo 1865.

Annesse le tesi da difendersi.

PAVIA

Tipografia dei Fratelli Fusi.

A' MIEI DILETTISSIMI GENITORI

CHE TANTO FECERO PER L' EDUCAZIONE MIA

QUESTO TENUE TRIBUTO

IN SEGNO

DI RIVERENTE STIMA E DI SENTITA GRATITUDINE

DEDICO E CONSACRO

La Chimica è quella parte della scienza naturale, che si occupa dei fenomeni, che alterano più o meno la natura dei corpi.

Per regolare lo studio, essa viene divisa comunemente in due sezioni: cioè in chimica *inorganica* ed in *organica*. Dirò soltanto alcune cose intorno a questa, poiche essa forma la base del mio lavoro.

La chimica organica studia i cangiamenti che ponno dare origine, gli elementi *Carbonio, idrogeno, ossigeno* ed *azoto*.

L' analisi delle sostanze organiche si divide in due parti, in immediata ed elementare.

L' analisi immediata è quell' operazione, mediante la quale si possono trasportare dal vegetale i principii in esso contenuti, senza alterarli nella chimica composizione.

L'analisi elementare, è quel processo che serve a determinare le proporzioni degli elementi, che costituiscono l'essere organico.

Analisi immediata. — La facilità colla quale le sostanze organiche, subiscono delle metamorfosi sotto l'influenza degli agenti chimici, rende assai difficile l'analisi immediata. Il principio scientifico sopra cui riposa quest'operazione analitica, è quello di estrarre per mezzo di solventi neutri, ossia di liquidi che non esercitano sopra di esse alcuna azione chimica, i principii costituenti una qualsiasi mescolanza.

Allorchè si tratta di determinare i principii immediati contenuti in un essere organico, si comincia dapprima ad essiccarlo, mantenendolo ad una temperatura di 100 ai 120 gradi, tenendo calcolo dell'acqua che perde in quest'operazione. Poscia la si divide in due parti, una serve alla determinazione delle sostanze inorganiche, percui viene sottomessa all'incenerazione; l'altra che deve servire alla ricerca dei principii immediati, la si tratta con diversi solventi, quanto sono *l'etere*, *l'alcool*, *l'acqua*.

Spesse volte ai solventi neutri, si sostituiscono dei solventi i quali esercitano bensì un'azione chimica, sulle specie organiche insieme mescolate, ma tuttavia non le modificano, in modo da rendere impossibile che successivamente queste vengano ricondotte a quelle stesse con-

dizioni, che si trovavano prima di venire isolate: come sarebbe a dire implegando l'acido solforico, per l'estrazione della chinina. Così pure può tornare di grande utilità l'impiego della potassa, della soda o dell'ammoniaca, che servono all'estrazione di qualche acido organico.

Sarebbe impossibile il fissare delle regole generali e precise, per l'uso dei solventi suddetti, e per la strada che conviene seguire per ciascuna operazione speciale; poichè quasi per ogni sostanza, s'impiegano diversi metodl di trattamento. È dovere quindi del chimico, di utilizzare con intelligenza le cognizioni acquistate, collo studio delle sostanze organiche conosciute.

Analisi elementare. — Il principio scientifico sopra cui riposa questo modo di analizzare i composti organici, risultanti dalla combinazione del *carbonio* coll' *idrogeno* e *ossigeno*, si è quello di trasformare dopo una completa combustione il carbonio in acido carbonico, l'idrogeno in acqua, l'ossigeno poi determinarlo per differenza.

L'apparecchio per l'analisi consta di un tubo di vetro difficilmente fusibile, della lunghezza di 50 a 60 centimetri, e del diametro di 18 millimetri; aperto da un' estremità e dall'altra chiuso terminando in punta affilata. Questo tubo viene chiamato per il suo ufficio *tubo da combustione*.

All' orifizio del tubo da combustione, si adatta per mezzo di un turacciolo, l' apparecchio destinato ad assorbire l' acqua, proveniente dalla decomposizione della sostanza organica. Esso consta di un tubo di vetro rivolto ad *U*, ripieno di pezzetti di pietra pomice imbevuta d' acido solforico concentrato, oppure di pezzetti di cloruro di calcio. Questo tubo viene chiamato per la sua funzione, *tubo da essiccazione.*

A questo succede immediatamente l' apparecchio da *condensazione*, destinato ad assorbire l' acido carbonico, che si produce nel tubo da combustione. Esso è formato da una serie di bolle, chiamate comunemente dal nome del suo inventore bolle di Liebig, contenenti alcuni grammi di soluzione di potassa caustica concentrata, in modo che abbia la densità di 1. 33, corrispondente al grado 45° dell' areometro di Baume.

Per rendere l' operazione sempre più precisa, dopo l' apparecchio a bolle, si pone un altro tubo ad *U* ripieno anch' esso di sostanze igroscopiche, destinato ad impedire nel caso che cessare il fuoco, e quindi diminuisce la pressione interna dei tubi, di trasmettere l' umidità insieme all' aria che potrebbe essere assorbita dalla bottiglia aspiratrice, e rendere inesatti i risultati dell' analisi.

Nel fine dell' apparecchio si adatta per mezzo di un tubetto di gomma elastica, una botti-

glia piena d' acqua; avente nella sua parte inferiore un robinetto, che si apre e lascia effluire l' acqua in essa contenuta; aspirando così dal tubo da combustione i gas in esso contenuti. Questa bottiglia venne chiamata per il suo ufficio, *bottiglia d' aspirazione* (*).

Terminata che sia la combustione, per fare in modo che i gas contenuti nel tubo da combustione, vengano assorbiti dalla soluzione di potassa e dal cloruro di calcio; si rompe con una pinzetta l'estremità assottigliata del tubo da combustione, ed applicandovi immediatamente un tubo ripieno di pezzetti di cloruro di calcio e di potassa caustica, onde l' aria entrandovi, venga privata dal vapore acqueo e dal suo gas acido carbonico; si aspira tant' aria fino a che si giudica, che i prodotti della combustione siano passati nei loro rispettivi condensatori.

Per fornire l' ossigeno alla sostanza di cui ha duopo onde possa subire una completa combustione, si adopera comunemente il biossido di rame anidro ($Cu\ O^2$); e siccome può tornare di grandissima utilità, la scelta del modo di ottenerlo di una qualità più adatta, trascriverò alcuni processi che generalmente si preferiscono e sono: I.° Decomponendo l'acetato od il carbonato di

(*) Quest' aggiunta lo si deve ad un nostro italiano, l' illustre Prof. Piria.

rame col calore. II.° Precipitando il rame allo stato metallico con dello zinco, torrefacendolo poscia all' aria onde si trasformi in ossido. III.° Torrefacendo della limatura di rame in un crogiuolo, versandovi di tanto in tanto dell' acido azotico. IV.° Riscaldando al calor rosso della tornitura di rame. Egli è vero come sostengono alcuni, che l' ossido preparato coi due primi processi, è più facilmente riducibile dall' idrogeno; ma i due ultimi sono da preferirsi, poichè dotati di minore facoltà igroscopica, e quindi tolgono per questa loro proprietà, una potentissima causa d' errore nella valutazione dell' idrogeno.

Le sostanze che si sottopongono all' analisi, devono essere introdotte nel tubo da combustione, in modo diverso secondo lo stato fisico che presentano. Così le sostanze solide e non volatili, si riducono in polvere dopo d' averle essiccate, si pesa la parte che deve servire all' esperimento che varia dai 300 ai 500 milligrammi, la si unisce in un mortajo a piccola quantità di ossido di rame, introducendola in seguito nel tubo da combustione. Le sostanze untuose e facilmente fusibili, non si triturano nel mortajo coll' ossido di rame, perchè ne rimarrebbe sempre una piccola quantità aderente alle pareti del vaso; ma si versano dopo d' averle fuse, in una navicella di vetro o di porcellana, che s' intro-

duce poscia nel tubo da combustione, in cui trovasi già una colonna di ossido di rame della lunghezza di 4 o 5 millimetri. Riscaldando allora la parte del tubo in cui è collocata la navicella, si fa in modo che la sostanza organica passi allo stato liquido, e si diffonda per un certo tratto sulle pareti del tubo, che si riempie poscia con ossido di rame.

Le sostanze liquide e volatili si pesano entro una bolla di vetro, che termina in una punta affilata. Per far ciò si fa il vuoto mediante il riscaldamento nella bolla, s' immerge poscia per la punta entro al liquido che si vuole esaminare, il quale ascende a riempire lo spazio lasciato vuoto per la rarefazione dell' aria, si chiude in seguito la punta alla lampada, e dopo aver determinato il peso, la s' introduce nel tubo da combustione, contenente una colonna di ossido di rame. In seguito si rompe la punta del palloncino con una pinzetta, riempendo poi sollecitamente il rimanente del tubo, con altro ossido di rame, onde impedire la perdita della sostanza.

Alcune avvertenze ponno tornare di grande utilità in questo genere d' analisi, e sono: I.° Che bisogna evitare assolutamente, che l' ossido di rame sia caldo, altrimenti una parte del liquido si ridurrebbe in vapore; ed inesatti sarebbero poi i risultati dell' analisi: II.° Che nel

momento che si circonda di carboni ardenti il tubo da combustione, di difendere con parecchi diaframmi, la parte del tubo che contiene la bolla onde impedire che la sostanza si riduca in vapore, innanzi che l' ossido di rame siasi arroventato, poichè la sostanza fuggirebbe attraverso all' apparecchio, prima di essere convertita in acqua ed in acido carbonico.

Vi sono per ultimo delle sostanze, che cimentate nel modo che descrissi, non vanno soggette ad una completa combustione; sia perchè non possono essere intimamente mescolate con l' ossido di rame, sia perchè decomponendosi per l' azione del calore lasciano per residuo del carbonio difficilmente combustibile. In tali casi invece di far passare attraverso del tubo da combustione quando lo sviluppo delle sostanze gasose è terminato una corrente d' aria; si fa comunicare la punta affilata del tubo da combustione, ad un gazometro contenente dell' ossigeno puro, aspirando così questo gas sino a che la sostanza si è del tutto consumata.

Quando la sostanza organica contiene insieme al carbonio, idrogeno ed ossigeno dell' azoto, la determinazione dei primi tre corpi, esige alcune particolari precauzioni; poichè una parte dell' azoto che si svolge dalla combustione si trasforma in acido azotoso, andando in seguito a condensarsi nel tubo ad *U* e nell' apparecchio

a bolle di Liebig, rendendo così imperfetta l'operazione analitica. Ad evitare simili inconvenienti, basta collocare una colonna di due decimetri all'incirca di rame metallico molto poroso, che si ottiene riducendo coll'idrogeno dell'ossido rame, all'orifizio del tubo da combustione.

Onde determinare la quantità degli elementi che entrano in un composto organico, si procede nel modo seguente. Supponiamo di avere 400 milligrammi di una sostanza da analizzare, e che dopo di averla trattata nel modo che esposi, ci dia per risultato gr. 0, 158 aumento in peso del tubo a bolle, gr. 0, 379 aumento in peso del tubo a cloruro di calcio.

Sapendo che 100 parti in peso di acido carbonico contengono 27, 27 di carbonio si fa la seguente equazione:

100 : 27 , 27 :: 0 158 : $x =$ donde $x = 0{,}3157866$

che è la quantità di carbonio contenuta nella sostanza esaminata.

Nello stesso modo si eseguisce per ricercare la quantità d'idrogeno, sapendo che 100 parti d'acqua contengono 11 11 d'idrogeno:

100 : 11 . 11 :: 0,379 : x donde $x = 0{,}421069$.

Sommando ora la quantità dell'idrogeno, con quella del carbonio, facilmente si trova per mezzo della sottrazione, la quantità dell'ossigeno contenuto nella sostanza. Ma siccome di solito si riducono

alla composizione centesimale, le proporzioni di carbonio, d'idrogeno e d'ossigeno; così per ottenere questo risultato si moltiplica tutto l'acido carbonico, per il numero proporzionale che il carbonio entra a formare l'acido carbonico, nella composizione centesimale; dividendo poi il risultato per la quantità della sostanza impiegata:

$$\frac{0,158 \times 27,27}{0.400} = 78.84$$

eseguendo la medesima operazione per l'idrogeno si ha:

$$\frac{0,379 \times 11,11}{0,400} = 10,52$$

Sommando ora la quantità del carbonio e dell'idrogeno, e sottraendo questo numero da 100; la composizione della sostanza presa ad esame sarà rappresentata da:

78 . 94 di Carbonio
10 . 52 d' Idrogeno
10 . 54 d' Ossigeno

100 . 00

Determinazione dell' azoto. — Per determinare quest' elemento si ricorre generalmente a due processi, il primo dei quali si è quello di determinarlo allo stato di ammoniaca, il secondo allo stato di azoto elementare.

1.° Il primo processo è dovuto ai sig. Will e Warentrapp, ed è fondato sulla proprietà che ha l'azoto delle sostanze organiche, di trasformarsi in ammoniaca, sottoposta all' azione del calore, con una mescolanza di calce e soda caustica. Per raccogliere il gas che si svolge dal tubo da combustione, si adatta per mezzo di un turacciolo delle bolle di Liebig contenenti una soluzione concentrata di gas acido cloridrico.

Terminata che sia la combustione si stacca l' apparecchio a bolle e si versa il contenuto in una capsula di porcellana; in seguito si aggiunge un eccesso di bicloruro di platino, onde si ottiene un precipitato giallo ranciato, di cloruro doppio platinico ammonico. Si evapora il liquido a secchezza, e si tratta il residuo solido con una mescolanza di alcool e di etere, affine di disciogliere l' eccesso di bicloruro di platino impiegato. Si raccoglie il precipitato sopra di un filtro, e quando è ben asciutto lo si pone sopra di una bilancia, e dal peso che ha si desume la quantità d' azoto che vi è combinata. Questo metodo però non è scevro d' errore; poichè essendo questo corpo alcun poco igrometrico, e tenendo altresì aderenti alcuni carburi d' idrogeno liquidi per quanto il precipitato venga lavato; così per ~~costare~~ evitare simili inconvenienti, si calcina il sale in un crogiuolo fino alla perfetta sua

decomposizione, in modo che vi resti per residuo la sola spugna di platino. Si pesa in seguito il platino rimasto nel crogiuolo, e dalla tavola seguente sarà facile il desumere la quantità di azoto che vi era combinato:

$$Pt\,Cl^2 = 76,02 \left\{ \begin{array}{l} Pt = 44,19 \\ Cl = 31,83 \end{array} \right.$$

$$\begin{array}{r} N\,H^4\,Cl = 23,98 \\ \hline 100,00 \end{array} \left\{ \begin{array}{l} Cl = 15,91 \\ N\,H^4 = 8,07 = \left\{ \begin{array}{l} H = 1,79 \\ N = 6,28 \end{array} \right. \\ \hline 100,00 \end{array} \right.$$

II.° Il secondo processo consiste nel sottoporre la sostanza organica all' azione del calore, in un tubo da combustione, perfettamente privo d' aria, e ripieno d' ossido di rame onde decomporla ne' suoi elementi.

Per eseguire quest' operazione si adopera un tubo della lunghezza di 80 centimetri, chiuso da un' estremità. Al fondo di questo tubo si collocano 20 grammi di bicarbonato di soda, indi una colonna di 5 o 6 decimetri di ossido di rame, dopo si fa succedere la mescolanza di ossido di rame con la sostanza da esaminare, poscia un novello strato di ossido di rame puro; infine si riempie il tubo con del rame metallico preparato nel modo che ebbi già occasione di accennare. All' orifizio del tubo da combustione si adatta per mezzo di un turacciolo un tubetto adduttore, che va a pescare in una vaschetta

piena di mercurio sopra cui vi si capovolge una campanella di vetro.

Disposto in tal modo l' apparecchio, si avvicinano alcuni carboni ardenti all' estremità del tubo che contiene il bicarbonato di soda, acciocchè questo sale trasformandosi in carbonato neutro, lasci libero del gas acido carbonico, che serve a scacciare l' aria contenuta nell' apparecchio. Quando il gas incomincia a svilupparsi attraverso al mercurio, si circonda di carboni incandescenti, la parte del tubo che contiene il rame metallico. In seguito si assaggia di tanto in tanto il gas che si svolge, per conoscere se è costituito da acido carbonico puro, ovvero di una mescolanza di questo coll' aria, trattandolo con una soluzione di ossido di potassio, che assorbirà tutto l' acido carbonico lasciando isolata l' aria; se al contrario il gas raccolto sarà costituito da acido carbonico puro, si discioglierà compiutamente, sarà indizio che l' apparecchio è privo d' aria; quindi si fa cessare lo sviluppo dell' acido carbonico, levando i carboni posti intorno al bicarbonato di soda.

In seguito si fa passare nella campanella alcuni grammi di soluzione d' ossido di potassio; accostando poscia progressivamente i carboni accesi alla parte del tubo che contiene la sostanza organica, essa allora si decompone trasformandosi in acido carbonico, vapor acqueo, azoto,

e biossido d' azoto. L' acido carbonico ed il vapore acqueo si sciolgono nella soluzione concentrata di potassa, il biossido d' azoto viene ridotto attraversando il rame metallico, percui nella campana raccoglitrice non vi rimane allo stato di gas, che azoto puro. Quando cessa lo sviluppo del gas dalla sostanza organica, si circonda col fuoco la colonna d' ossido di rame puro, che separa il bicarbonato di soda dalla mescolanza organica, onde si svolgano i principii organici che potrebbe aver condensato; finalmente riscaldando ancora il bicarbonato di soda, si ottiene un nuovo sviluppo di acido carbonico, il quale discacciando tutte le sostanze gasose contenute nel tubo da combustione, le fa passare nella campana raccoglitrice.

Terminata la combustione non resta più altro che a misurare il gas raccolto nella campanella; a tale intento la si trasporta sopra di una vasca piena d' acqua, lasciando libera l' apertura della campana il mercurio cade al fondo venendo sostituito dall' acqua; sommergendola allora nel vaso in direzione verticale, fino a che il livello interno dell' acqua nella campanella, corrisponda a quello esterno della vasca, e quando la temperatura si è messa in equilibrio con quella dell' ambiente, si misura il volume del gas contenuto, richiamando alla memoria le seguenti leggi:

I.° Il volume di un gas è sempre in ragione inversa dalla pressione che esso sostiene.

II.° Dandosi il caso che il gas sia saturo d'umidità, la forza elastica del vapore acquoso, fa equilibrio ad una certa quantità di millimetri di mercurio nella colonna barometrica la qual tensione varia col variare della temperatura (*).

III.° Per ogni grado della temperatura centigrada, un gas si dilata di una quantità equivalente a 0, 003665 del volume primitivo.

Dall' esposto sarà facile il ridurre mediante il calcolo alla pressione normale, il volume del gas misurato alla pressione maggiore o minore di 0, 760.

Per ultimo sapendo che un litro d'azoto alla temperatura normale pesa gr. 1,2561; dal volume del gas misurato, se ne dedurrà il peso del gas contenuto nella sostanza organica esaminata.

(*) A quest' uopo si consultano le tavole del Sig. Regnault, le quali indicano la pressione ricercata, per ogni grado del termometro centigrado.

TESI DA DIFENDERSI

Chimica.

I.

L' aria atmosferica è una semplice mescolanza e non una combinazione.

II.

L' acido solforico nella trasformazione dell' alcool in etere non agisce come desidratante, ma bensì come corpo di presenza.

Botanica.

III.

La fecondazione è necessaria per la formazione dell' embrione.